

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 537.312.62

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЕФІЦІЄНТА ТЕРМО-Е.Р.С. І ЗОННИЙ СПЕКТР ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ БІСМУТОВОЇ СИСТЕМИ

О. Бабич, Я. Бойко, І. Габрієль

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
orestbabych@gmail.com*

Проаналізовано температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. $S(T)$ при $T > T_c$ у феноменологічній моделі вузької провідної зони для високотемпературних надпровідників $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ у разі проведення заміщень $\text{Y} \rightarrow \text{Ca}$. Структуру густини станів у ділянці рівня Фермі E_F модельно зображено в формі асиметричного лоренціана. На підставі узгодження розрахункових залежностей $S(T)$ з експериментальними даними визначено значення параметрів зонного спектра. Характер їхньої трансформації аналогічний до визначеного нами раніше для системи $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$. Також наявна кореляція між ефективною шириною зони W та температурою переходу в надпровідний стан T_c (причому для обидвох систем точки $T_c(W)$ апроксимовні однією квазілінійною залежністю).

Ключові слова: коефіцієнт термо-е.р.с., високотемпературна надпровідність, температура надпровідного переходу, рівень Фермі, вузька провідна зона, пік густини станів.

Інформацію про електронний спектр високотемпературних надпровідників (ВТНП) можна отримати на підставі дослідження транспортних властивостей. Надпровідні оксиди мають особливості, не характерні для простих металів, напівметалів і напівпровідників, які важко пояснити в рамках класичної теорії електронного транспортування. Для врахування цих специфічних залежностей у літературі використовують модель (див., наприклад, [1]), у якій наявна вузька смуга провідності на рівні Фермі (пік у густині станів $D(E)$ шириною $W \sim 0,1$ еВ). Дані зонно-структурних розрахунків свідчать, що вузька смуга існує на тлі ширшої зони. Однак якщо рівень Фермі розташований усередині цього вузького енергетичного інтервалу шириною близько $k_B T$, то наявний пік густини станів відіграє провідну роль у нормальних ($T > T_c$) і, можливо, надпровідних властивостях.

У ході дослідження транспортних властивостей надпровідників з'ясовано, що абсолютні значення, нахил кривих температурних залежностей коефіцієнта Холла $R_H(T)$, особливо опору $\rho(T)$, змінюються залежно від дефектів структури, мікротріщин, гранулярності середовища. Внесок недосконалостей у "тепловий опір" (термо-е.р.с.) значно менший, ніж в електричний. На міжзернових межах та інших дрібнорозмірних дефектах практично не виникає перепаду температури, завдяки чому їхня наявність майже не впливає на значення термо-е.р.с. Відмінності в значеннях і температурних залежностях S потрібно пояснювати особливостями електронної структури матеріалу. Тому експери-

ментальні значення коефіцієнта Зеєбека є характеристиками досліджуваного матеріалу, а не зразків з недосконалотями. Також, використовуючи теоретичні вирази, маємо змогу розрахувати абсолютні значення коефіцієнта термо-е.р.с., тоді як опір і коефіцієнт Холла, оскільки нема необхідних відомостей про параметри матеріалу, можна обчислити тільки з точністю до фактора константи. З огляду на зазначені особливості аналіз проводили на основі температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с.

Аналіз експериментальних даних. Поряд з високотемпературними надпровідниками на основі ртуті бісмутова система є цікавим об'єктом дослідження. Це пов'язано насамперед з тим, що, як впливає з літературних даних, у бісмутовій системі, як і в талієвій, досить легко реалізуються різні режими легування (слабке і сильне), включаючи отримання зразків з надлишковим вмістом кисню, що практично недосяжно, наприклад, у випадку системи $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Як вихідні дані для проведення аналізу вибрано систему $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$, для якої в літературі є систематичні експериментальні результати з температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. для зразків у разі легування ітрієм [2, 3]. Зразки виготовляли матричним методом з відповідних оксидів і карбонатів, вони були однофазовими.

На рис. 1 показано залежності $S(T)$ для зразків $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x = 0,1-0,5$). Вигляд температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. та їхня трансформація мають особливості, які є характерними для ВТНП на основі Y [4, 5], Hg [6–8] та ін.

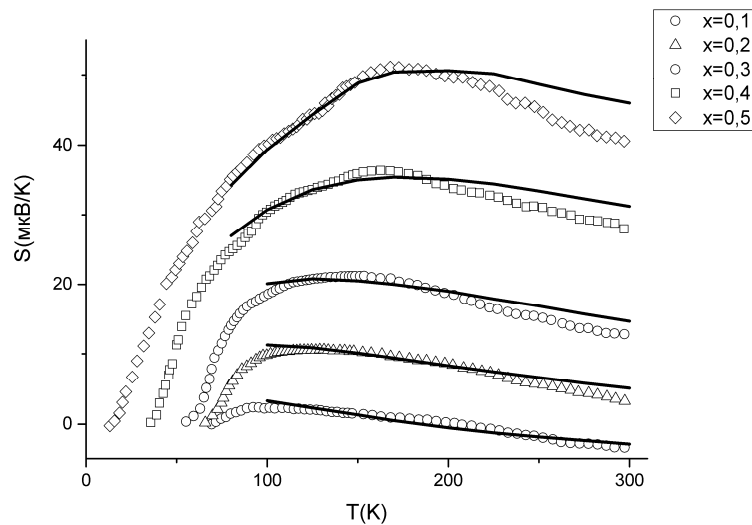


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. у $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ [2], суцільні лінії – результати розрахунку.

У випадку малих вмістів ітрію (у разі рівня легування, близького до оптимального) на температурних залежностях коефіцієнта термо-е.р.с. простежується виражений максимум за температури вище T_C , і наступна протяжна ділянка практично лінійного зменшення значення S з підвищенням температури аж до $T = 300$ К.

Абсолютні значення коефіцієнта термо-е.р.с. для слабо легованих зразків вищі, ніж у випадку оптимальних складів, а значення коефіцієнта термо-е.р.с. при $T = 300$ К

(S_{300}) послідовно зростають зі зростанням рівня легування Y. Також зі збільшенням концентрації домішок максимум на температурних залежностях S стає яскравіше вираженим і зміщується в ділянку вищих температур.

Методика розрахунків. Температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. розраховували в феномологічній моделі вузької провідної зони з використанням виразів наведених, наприклад, у [9]. Пік густини станів модельно зображали в лоренцівській формі:

$$D(E) = \frac{W}{\pi(E - E_0)^2 + W^2}, \quad (1)$$

де E_0 – відстань піка від рівня Фермі, W – його ширина.

Зображення піка густини станів у вигляді симетричного лоренціана (1) не дає задовільних результатів. Добрі узгодження розрахунку з експериментальними залежностями при $T > T_C$ можна отримати, якщо використати асиметричний пік густини станів, заданий положенням максимуму E_0 відносно рівня Фермі і двома півширинами W_1 при $E < E_0$ та W_2 при $E > E_0$. У праці наведено усереднене значення $W = (W_1 + W_2)/2$.

З метою аналізу отриманих результатів оцінювали також ступінь заповнення вузької зони електронами:

$$F(T) = \frac{\int f(E - E_F)g(E)dE}{\int g(E)dE}. \quad (2)$$

З використанням наведеної вище моделі, домагаючись кількісного узгодження розрахункових і експериментальних даних, раніше проаналізовано температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. $S(T)$ при $T > T_C$ для перших трьох членів ртутного гомологічного ряду $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n=1-3$) у разі катіонних заміщень та аніонного легування [9, 10]. Нижче на підставі виконаних обчислень для бісмутової системи $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_8$ під час легування ітрієм (рис. 1) розглянуто трансформацію параметрів зонного спектра і динаміку надпровідних властивостей.

Як засвідчує аналіз результатів розрахунків (табл. 1), зростання рівня легування домішкою загалом приводить до збільшення ступеня заповнення зони електронами F унаслідок більшої валентності заміщувального елемента порівняно з заміщуваним, а залежність $F(x)$ є нелінійною. У цьому разі рівень Фермі зсувається з ділянки більшого значення і менш різкої залежності густини станів далі від середини зони (менші значення і різкіша залежність $D(E)$), а ширина W вузької провідної зони збільшується.

Таблиця 1

Температура переходу в надпровідний стан T_C і трансформація зонного спектра

у $Bi_2Sr_2Y_xCa_{1-x}Cu_2O_8$

X	T_C , К	E_0 , меВ	W , меВ	W_1/W_2	F , при 300 К	$D(E_F)$, еВ ⁻¹
0,1	66,9	-5,50	97,0	0,7	0,444	10,5
0,2	64,2	-10,0	98,0	0,69	0,460	10,3
0,3	53,5	-16,5	102,5	0,66	0,475	9,8
0,4	34,3	-27,5	112,0	0,65	0,508	8,4
0,5	12,2	-40,0	120,0	0,62	0,540	7,4

У випадку заміщення $Y \rightarrow Ca$ розширення провідної зони стає помітним при $x > 0,2$ (при $x \leq 0,2$ значення W фактично незмінні). Збільшення густини станів на рівні Фермі корелює з підвищенням температури переходу в надпровідний стан T_c .

Загалом зміна параметрів зонного спектра зі зростанням рівня легування, отримана для бісмутової кераміки, аналогічна виявленій раніше для інших ВТНП [9–11]. У разі введення домішок зростає структурна дефектність і, згідно з моделлю Андерсона (рис. 2), це приводить до розширення зони, зростання частки локалізованих станів на її краях, зменшення $D(E_F)$, чому відповідає отриманий унаслідок розрахунку характер трансформації зонного спектра та температури надпровідного переходу.

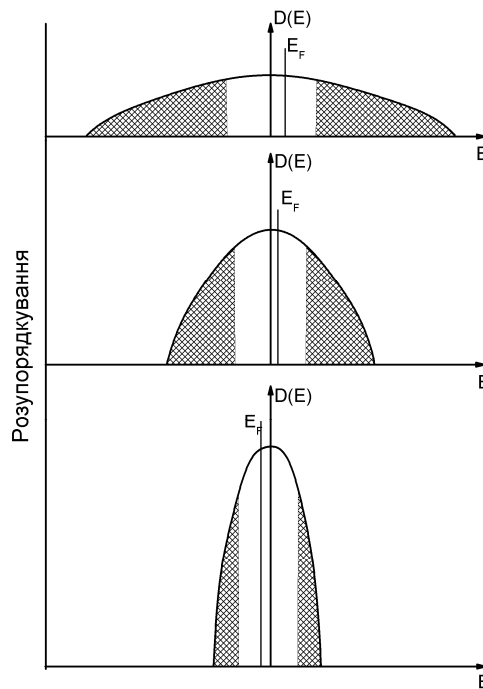


Рис. 2. Розширення зони та збільшення частки локалізованих станів на її краях (заштриховані ділянки), зниження густини станів на рівні Фермі в разі зростання розупорядкування структури.

Результати розрахунку дали змогу оцінити ступінь впливу легування у бісмутових ВТНП не тільки на параметри зонного спектра, а й на критичну температуру і простежити взаємозв'язок між ними. На рис. 3 графічно зображено виявлену кореляцію між T_c і шириною провідної зони W для талієвої [11] та бісмутової систем. Причиною зниження T_c може бути зменшення значення густини станів на рівні Фермі внаслідок розширення провідної зони.

Порівняння наведеної залежності $T_c(W)$ з раніше отриманою для ртутних ВТНП ([10], рис. 4) довело ідентичність їхньої поведінки – криві накладаються одна на одну. Це свідчить про аналогічні закономірності в трансформації параметрів зонного спектра в нормальному стані та з надпровідними характеристиками для даних різних ВТНП.

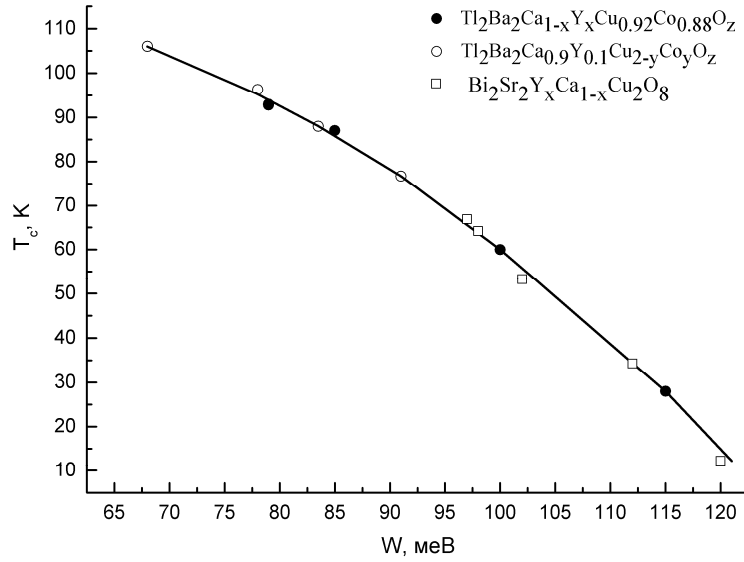


Рис. 3. Кореляційна залежність значення критичної температури від ефективної ширини провідної зони $T_c(W)$ для $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ [11] та $Bi_2Sr_2R_xCa_{1-x}Cu_2O_8$ у разі проведення заміщень $Y \rightarrow Ca$ та $Co \rightarrow Cu$.

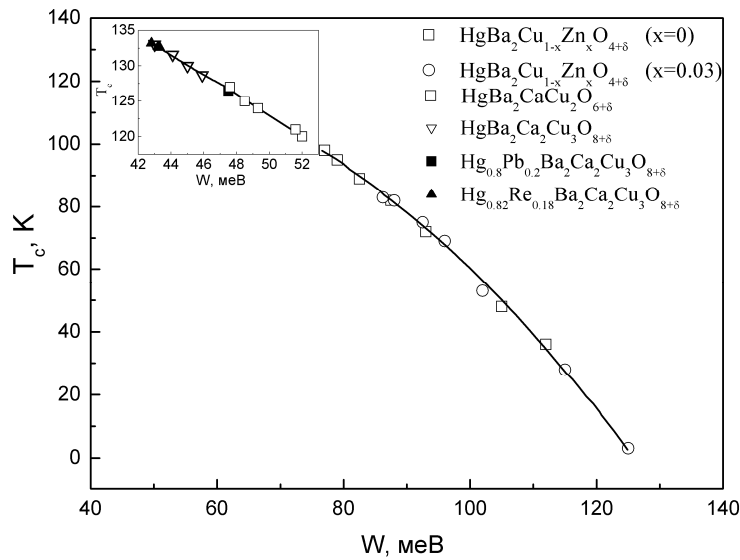


Рис. 4. Кореляційна залежність значення критичної температури від ефективної ширини провідної зони $T_c(W)$ для $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n = 1-3$) у разі проведення катіонних заміщень і аніонного легування [10].

Отже, як засвідчує аналіз отриманих результатів, характер трансформації параметрів зонного спектра високотемпературних надпровідників $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ аналогічний до виявленого нами раніше для $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ [11].

Зростання рівня легування домішкою загалом приводить до збільшення ступеня заповнення зони електронами F унаслідок більшої валентності заміщувального елемента порівняно з заміщуваним, а залежність $F(x)$ є нелінійною. У цьому разі рівень Фермі зсувається з ділянки більшого значення і менш різкої залежності густини станів далі від середини зони (менші значення і різкіша залежність $D(E)$), а ширина провідної зони збільшується.

Також існує кореляція між ефективною шириною зони W та температурою переходу в надпровідний стан T_c . Розширення зони і, відповідно, зменшення густини станів на рівні Фермі $D(E_F)$ корелює зі зниженням температури переходу в надпровідний стан T_c . Для бісмутової і талієвої систем точки $T_c(W)$ апроксимовні однією квазілінійною залежністю.

Порівняння наведеної залежності з раніше отриманою для ртутних ВТНП довело ідентичність їхньої поведінки – криві накладаються одна на одну. Це свідчить про аналогічні закономірності в трансформації параметрів зонного спектра в нормальному стані та надпровідними характеристиками для даних різних ВТНП.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Moshchalkov V. V.* Localization effects and metal-insulator transition in oxide superconductors / V. V. Moshchalkov // *Physica C: Superconductivity*. – 1988. – Vol. 156. – P. 473–476.
2. *Mandrus D.* Two-dimensional electron localization in bulk single crystals of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_8$ / D. Mandrus, L. Forro, C. Kendziora, L. Mihaly // *Phys. Rev. B*. – 1991. – Vol. 44, N 1. – P. 2418–2421.
3. *Gaoue Xu.* Microstructure, localized Cu^{2+} spins and transport properties in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ / Xu Gaojie, Pu Qirong, Ding Zejun [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 62. – P. 9172–9179.
4. *Iye Y.* An overview of the transport properties of high- T_c oxides / Y. Iye // *Physica B*. – 1990. – Vol. 163, N 1/3. – P. 63–68.
5. *Gottwick U.* Transport properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Resistivity, thermal conductivity, thermopower and Hall effect / U. Gottwick, R. Geld, G. Sparn [et al.] // *Europhys Lett*. – 1987. – Vol. 4. – P. 1183–1188.
6. *Yamamoto A.* Effects of Zn substitution on the superconductivity and pseudogap in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ with various doping level / A. Yamamoto, K. Minami, W.-Z. Hu [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 65. – P. 104505.
7. *Ren Y. T.* Thermopower and resistivity measurements on oxygen-annealed $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ / Y. T. Ren, J. Clayhold, Z. J. Chen [et al.] // *Physica C*. – 1993. – Vol. 217, N 6. – P. 6–10.
8. *Subramaniam C. K.* Thermoelectric power and resistivity measurements on oxygen-annealed $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductors / C. K. Subramaniam, M. Paranthaman, A. B. Kaiser // *Phys. Rev. B*. – 1995. – Vol. 51. – P. 1330.
9. *Babych O.* Band spectrum transformation and temperature dependences of thermoelectric power of $\text{Hg R}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ / O. Babych, I. Gabriel, R. Lutciv [et al.] // *Condensed Matter Phys*. – 2011. – Vol. 14, N 1. – P. 13702:1–6.

10. Бабич О. И. Трансформация зонного спектра ртутных ВТСП и особенности температурной зависимости коэффициента термо-э.д.с. / О. И. Бабич, Я. В. Бойко // Физика низких температур. – 2014. – Т. 40, вып. 3. – С. 290–295.
11. Бабич О. Температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. та трансформація зонного спектру в системі $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ / О. Бабич // Електроніка та інформ. технології. – 2013. – Вип. 3. – С. 79–87.

Стаття: надійшла до редакції 13.04.2016,

доопрацьована 29.04.2016,

прийнята до друку 10.05.2016.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THERMOELECTRIC COEFFICIENT AND BAND SPECTRUM HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS OF BISMUTH SYSTEM

O. Babych, Ya. Boyko, I. Gabriel

*Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov St., UA-79005 Lviv, Ukraine
orestbabych@gmail.com*

Conducted the analysis of the temperature dependence of thermoelectric coefficient $S(T)$ at $T > T_c$ in a phenomenological model of a narrow conduction band for high temperature superconductors $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_8$ in the case of substitution $Y \rightarrow Ca$. The structure of the density of states in region of E_F is depicted in the form of an asymmetric Lorentzian. On the basis of harmonization the calculated dependencies $S(T)$ with the experimental data identified value options of band spectrum. The nature of their transformation similar to the previously installed for System $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$. We found a correlation between effective width of band W and superconducting transition temperature T_c (moreover for both systems point $T_c(W)$ approximated one quasi linear dependence).

Key words: thermoelectric power, high-temperature superconductivity, superconductive transition temperature, Fermi level, narrow conduction band, density of states peak.